



Research Article / Araştırma Makalesi

EFFECT OF PRETREATMENT ON ELECTRICITY GENERATION FROM MUNICIPAL SOLID WASTE IN MICROBIAL FUEL CELL

Arda KARLUVALI*, Afşın Y. ÇETİNKAYA, Emre O. KÖROĞLU, Bestami ÖZKAYA

Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Davutpaşa-İSTANBUL

Received/Geliş: 15.05.2015 Accepted/Kabul: 29.06.2015

ABSTRACT

In this study, the effects of different pretreatment methods on electricity generation in microbial fuel cell (MFC) were investigated. Organic fraction of municipal solid waste (MSWOF) was used as substrate and the samples were subjected to ultrasonication and heat/alkali pretreatment methods before being fed into the reactor. MFC was operated in fed-batch mode with seven days of retention time at 100 Ω external resistor. Diluted raw MSWOF sample, ultrasonically pretreated samples for 5 and 20 minutes and samples pretreated by heat/alkali using NaOH and KOH generated maximum power densities of 53.3 mW/m², 59.0 mW/m², 72.3 mW/m², 130.7 mW/m² and 114.4 mW/m² and also soluble chemical oxygen demand (SCOD) removal efficiencies of 23,3%, 27,8%, 31,6%, 52,4% and 46,8% respectively. Power generation performance of MFC enhanced, as the SCOD value of substrate increased after pretreatment. Substrate subjected to heat/alkali pretreatment gave better results than ultrasonication in terms of power generation and organic matter removal. It is important to apply the proper pretreatment method regarding the type of substrate fed into the MFC in order to maximize overall efficiency of the system.

Keywords: Microbial fuel cell, municipal solid waste, pretreatment, ultrasonication, heat/alkali.

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİNDE EVSEL KATI ATIKTAN ELEKTRİK ÜRETİMİNE ÖNİŞLEMİN ETKİSİ

ÖZ

Bu çalışmada, farklı önışlemlerin mikrobiyal yakıt hücresinde (MYH) elektrik üretimine olan etkisi incelenmiştir. Substrat olarak evsel katı atığın organik kısmı (EKAOK) kullanılmış ve reaktöre beslenmeden önce numuneler ultrasonikasyon ve ısı/alkali önışlemine tabi tutulmuştur. MYH kesikli beslemeli olarak yedi gün bekleme süresinde, 100 Ω dış direnç ile işletilmiştir. Seyreltilmiş ham EKAOK numunesi, 5 ve 20 dakika ultrasonikasyon önışlemi uygulanmış numuneler ve NaOH ve KOH ile ısı/alkali önışlem görmüş numunelerden sırasıyla 53,3 mW/m², 59,0 mW/m², 72,3 mW/m², 130,7 mW/m² ve 114,4 mW/m² maksimum güç yoğunluğu ve ayrıca %23,3, %27,8, %31,6, %52,4 ve %46,8 çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) giderim verimi elde edilmiştir. Önışlem sonucu substratın ÇKOİ değerinin artması sebebiyle, MYH'nin güç üretim performansı yükselmiştir. Isı/alkali önışlemine tabi tutulan substrat, güç üretimi ve organik madde giderimi açısından ultrasonikasyona göre daha iyi sonuçlar vermiştir. MYH reaktörüne beslenecek substratın çeşidine göre uygun önışlem yönteminin uygulanması, tüm sistem veriminin maksimize edilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Anahtar Sözcükler: Mikrobiyal yakıt hücresi, evsel katı atık, önışlem, ultrasonikasyon, ısı/alkali.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: arda.karluvali@gmail.com, tel: (212) 383 54 02

1. GİRİŞ

Artan enerji maliyetleri yenilenebilir enerji üreten alternatif teknolojilerin geliştirilmesine olan ilgiyi arttırmıştır [1]. Mikrobiyal yakıt hücresi (MYH) teknolojisi, artan enerji talebini karşılamak için gelecek vaat eden sürdürülebilir bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır [2]. MYH reaktörleri, organik ve inorganik maddeleri okside etmek için bakterileri katalizör olarak kullanan ve akabinde akım üretebilen düzeneklerdir [3-5]. Mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen tüm bileşiklerden elektrik üretilebileceği bugüne kadar yapılan çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Sadece verilen örneklerle sınırlı olmamakla birlikte asetat, glikoz, nişasta, selüloz, evsel atıksu, bira endüstrisi atıksuyu, sızıntı suyu, vb. gibi çeşitli maddelerle çalışmalar yapılmıştır [2]. MYH kullanarak atık ve biyokütleden elektrik üretimi yeni bir yaklaşımdır. MYH ile organik madde giderimi sağlanırken aynı zamanda sürdürülebilir, temiz ve yenilenebilir enerji elde edilebilmektedir [6].

Kompleks organik polimerlerin çözünmüş basit moleküllere biyolojik olarak indirgendiği hidroliz aşamasında, toksik heterosiklik yan ürünler veya istenmeyen uçucu yağ asitleri oluşabilmektedir. Bu sebeple birçok çalışmada kompleks organiklerin bozunmasında hız kısıtlayıcı aşamanın hidroliz olduğu belirtilmiştir. Bu sebeple, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin çözünürlüğünü artırıp, biyolojik parçalanabilirliğini iyileştirmek amacıyla farklı önışlem yöntemleri araştırılmıştır [7,8]. Substratın hidroliz edilmesi, anaerobik bozunma verimini iyileştirdiği gibi MYH'de elektrik üretimini de arttırmaktadır. Organik maddelerin anaerobik bozunmasında biyogaz üretimini iyileştirmek amacıyla ultrason, alkali, ozonlama, mikrodalga destekli bozunma ve aerobik bozunma gibi önışlemler üzerinde çalışmalar yapılmıştır [9]. Ultrason ve alkali önışlem proseslerine tabi tutulmuş çamur beslenen MYH reaktörlerin, giderim veriminde ve elektrik üretiminde artış gözlenmiştir [10-13]. Diğer taraftan, yazarlar evsel katı atıkların organik kısmı (EKAOK) beslenerek işletilen bir MYH sisteminde önışlemin etkileri üzerine yapılan bir çalışmaya rastlayamamıştır.

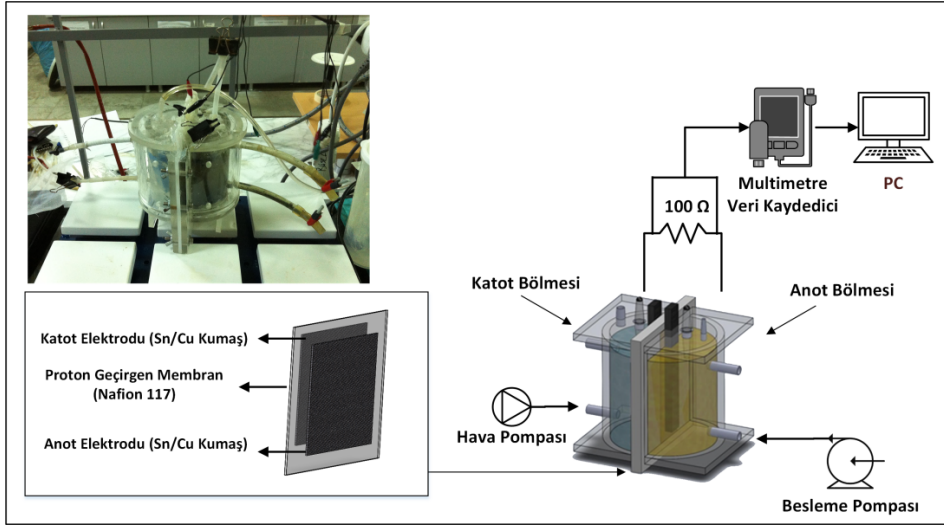
Bu çalışmanın amacı, EKAOK'nın önışleme tabi tutulmasının MYH'de güç üretimine ve organik madde giderim verimine olan etkisinin incelenmesidir. Bu sebeple MYH reaktörüne beslenmeden önce substrat ultrason ve ısı/alkali işlemlerine tabi tutulmuştur. Önışlem proseslerinin etkileri akım, güç yoğunluğu, çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) giderimi, uçucu katı madde (UKM) giderimi ve kolombik verim (KV) üzerinden değerlendirilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. MYH Düzenegi

İki bölmeli MYH reaktörü pleksiglas malzemeden imal edilmiştir. Bölmelerin yüksekliği 12 cm ve çapı 6,4 cm'dir. Her bölmenin efektif çalışma hacmi 150 mL'dir. Anot bölmeye substrat olarak EKAOK beslenmiş ve mikrobiyolojik reaksiyonların gerçekleşmesi için tam anlamıyla anaerobik koşullar sağlanmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak anot bölmede çökeltme önlenmiştir. Katot bölmesinde saf su kullanılmış ve havalandırma pompası ile sürekli olarak hava verilerek aerobik şartlar sürdürülmüştür.

MYH'nin anot ve katot bölmeleri proton geçirgen membran (PGM) (Nafion 117, Dupont Co, ABD) ile birbirinden ayrılmaktadır. Nafyon membran, şartlandırmak amacıyla sırasıyla kaynayan %30 H₂O₂, saf su, 0,5 M H₂SO₄ ve tekrar saf su içinde birer saat bekletilerek ön işleme tabi tutulmuştur. Her iki bölmede de elektrot olarak kalay kaplı bakır örgü kumaş (LessEMF, ABD) kullanılmıştır. Devre titanyum teller ve 100 Ω harici direnç kullanılarak tamamlanmıştır. MYH sistemi, iki elektrot arasında PGM sıkıştırılarak teşkil edilmiştir (Şekil 1). Sandviç modeli olarak adlandırılan bu MYH yapısı ile elektrotlar arasındaki mesafe minimum düzeye indirilmekte ve akabinde sistemde daha fazla elektrik üretmek mümkün olabilmektedir.



Şekil 1. Proses şeması

2.2. Substrat

Kembergaz Kompost ve Geri Kazanım Tesisi'nden (İstanbul, Türkiye) alınan EKAOK örnekleri bu çalışmada besin olarak kullanılmıştır. Tesise gönderilen evsel katı atıklar (EKA), 80 mm delikli tambur elekten geçirilir. Eleğin altında toplanan 80 mm den küçük atıklar, manyetik ayırıcıdan geçirildikten sonra kompostlaştırma ünitelerine gönderilmektedirler. Yüksek organik içeriğe sahip numuneler elde edebilmek için bu çalışmada kullanılan EKAOK, tambur eleğin altındaki taşıyıcı banttardan alınmıştır. Alınan atık numuneleri, 103 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra, parçacık boyutu 1 mm'den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve elekten geçirilmiştir. Kompozit atığın içeriği Türk Standartlar Enstitüsü [14] standartlarına göre belirlenmiş ve Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kompozit EKAOK numunelerinin analiz sonuçları

Parametre	Değer
pH	6.5
Nem	61%
Klorür	2316 mg/L
Kızdırma kaybı (LOI)	62 %
Karbon (C)	38%
Azot (N)	1.7%
İletkenlik	3.8 mS/cm

Bu çalışmada, EKAOK ve çeşme suyu karıştırılarak katı madde oranı %5 olan karışım elde edilmiştir. Numuneye su eklendikten sonra 10 dakika beklenerek numune içinde kalan kum, metal ve plastik parçalar çöktürülmüştür.

EKAOK'nın önışlemeden geçirilmesinin etkilerini incelemek adına, hazırlanan substrat MHY reaktörüne beslenmeden önce ultrasonikasyon ve ısı/alkali proseslerinden geçirilmiştir. Ultrasonikasyon önışleminde, ultrasonik hücre parçalayıcı (Sonopuls HD 2200, Bandelin, Almanya) kullanılarak, 20 kHz sabit frekans ve 100 W ultrasonik güç yoğunluğunda, ses

dalgalarının yardımıyla partikül boyutunun düşürülmesi amaçlanmıştır. 250 ml hacimli beher içinde numuneler 5 ve 20 dakika ultrasonikasyon işlemine maruz bırakılmış ve sırasıyla 120 kJ/L ve 480 kJ/L toplam enerji uygulanmıştır. Isı/alkali önışleminde, iki farklı seyreltilmiş substrat numunesinden birine 0,1 N sodyum hidroksit (NaOH) ve diğesine 0,1 N potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi eklenmiştir. Her iki numune de 120 °C, 1 atm koşullarında 2 saat süresince ön hidrolize tabi tutulmuştur. Tüm hazırlanan numunelere 50 mM fosfat tampon çözeltisi (PBS) eklenmiştir. Isı/alkali önışlemine tabi tutulan numunelerin pH değeri 12'ye kadar çıkmıştır. Bu sebeple tampon çözelti haricinde, pH değerini 7,2±0,2 olacak şekilde ayarlamak için çözelti içine ilave hidroklorik asit (HCl) eklenmiştir [15].

Yakıt hüresinin performansı çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) ve uçucu katı madde (UKM) değışimi gözlemlenerek takip edilmiştir. Farklı önışlemlerin, partikül halindeki EKAOK'nın çözünmüş hale geçmesine olan etkisi, çözüldürme kavramı (ÇKOİ/TKOİ) üzerinden değerlendirilmiştir. Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (TKOİ), numunenin toplam organik karbon değeri kullanılarak, $TOK/TKOİ \approx 3$ bağıntısı üzerinden hesaplanmıştır [16,17]. Tüm analizler APHA [16] standartlarına göre yapılmıştır. ÇKOİ analizi, numuneler santrifüjleme (14,000 rpm, 15 dakika) sonrası 0.45-µm (PVDF 25 mm, Restek) enjeksiyon filtreden geçirildikten sonra gerçekleştirilmiştir.

2.3. MYH Reaktörünün İşletilmesi

Alışma ve deney sürecinde MYH reaktörü, 7 gün bekleme süresi ile kesikli beslemeli olarak işletilmiştir. İlk döngüde anot bölmesine, bir mısır işleme tesisinin anaerobik arıtma tesisinden alınan granül çamur aşlanmıştır. MYH sisteminin verimini artırmak adına diğere döngülerde ilave bakteri, besi maddesi veya medyatör kullanılmamıştır. Her döngünün sonunda, anot bölmesi %90 oranında, biyofilme zarar vermeden yavaşça boşaltılmıştır. Reaktöre beslemeden önce substrata 5 dakika boyunca saf azot gazı verilmiştir. Anaerobik şartların bozulmaması için anot bölmesi, boşaltma ve besleme işlemleri sırasında saf azot ile pozitif basınç altında tutulmuştur.

Yüksek harici direnç, ekzoelektrojen biyofilm oluşumunu hızlandırarak alışma süresini azaltmakta [19], diğere taraftan dış direncin azalması ile güç yoğunluğu yükselmektedir [20]. Bu sebepten alışma süresinde dış direnç olarak 500 Ω seçilmiş. Mikrobiyal kültürün ve biyokatalizörlerin EKAOK'na alışması için gerekli olan ilk üç alışma döngüsü boyunca dış direnç kademeli olarak 100 Ω'a düşürülmüştür.

Önışlem yöntemlerini karşılaştırma deneyleri 4. döngüde başlatılmıştır ve 100 Ω direnç altında reaktör işletilmiştir. 4. döngüde seyreltilmiş ham substrat, 5. döngüde 5 dakika ultrasonikasyon uygulanmış substrat, 6. döngüde 20 dakika ultrasonikasyon uygulanmış substrat, 7. döngüde NaOH kullanılarak ısı/alkali önışlemi görmüş substrat ve 8. döngüde KOH kullanılarak ısı/alkali önışlemi görmüş substrat reaktöre beslenmiştir. PGM, deney periyodu boyunca döngüler arasında temizlenmemiş ve rejenere edilmemiştir.

2.4. Elektrokimyasal Analizler

Dış direncin ($R_{dış} = 100 \Omega$) iki ucu arasındaki hücre voltajı (V), bir veri kaydedici sisteme bağlı olan multimetre (Fluke 8846A, ABD) kullanılarak 30 dakikada bir ölçülmüş ve PCI arabirim kullanılarak kişisel bilgisayara aktarılmıştır. Dış dirençten geçen elektrik akımı (I), Ohm kanununa ($I = V/R$) göre hesaplanmıştır. Döngülerin 2. ve 4. günlerde, polarizasyon eğrisi ve güç yoğunluğu eğrisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Dış direnç 10 Ω ve 20 kΩ aralığında değıştirilerek ve $P = I V / A$ denklemi kullanılarak güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu denklemde A (m²) membranın etkin yüzey alanı (60,0 cm²) ve P (mW/m²) membranın yüzey alanına göre normalize edilmiş güç yoğunluğudur.

Kolombik verim (KV), akım üretimi ve MYH'nin işletimi sırasında belirli bir zaman dilimi içerisinde giderilen substrat üzerinden $KV = (8 \int_0^t I dt) / (F v \Delta KOI)$ denklemi kullanılarak

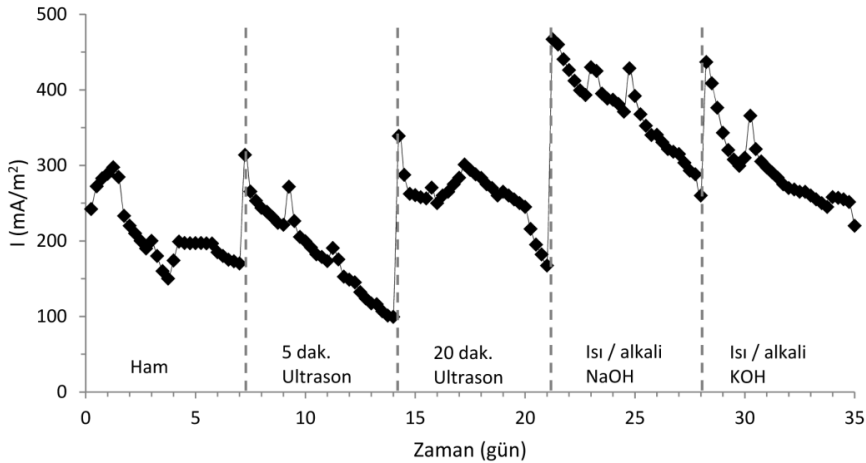
hesaplanmıştır. Bu denklemde; 8, KOİ için sabit katsayı; I , akım (A); t , işletme süresi (s), F , Faraday katsayısı (96,500 C/mol); v , anot bölmesinin hacmi (L); ve $\Delta\text{KOİ}$, KOİ konsantrasyonunun belirli zaman içindeki değişimidir (g/L) [21].

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Biyoelektrik Üretimi

EKAOK reaktöre beslenmeden önce farklı önışlemlere tabi tutulmuş ve yakıt hücresinin voltajı ve elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. MYH reaktörü, 7 gün bekleme süresi ile kesikli beslemeli olarak işletilmiştir. 100 Ω dış direncin üzerindeki potansiyel fark multimetre kullanılarak ölçülmüştür. Mikrobiyal kültürün ve biyokatalizörlerin EKAOK'ya alışması için, 3 alışma döngüsü (~21 gün) beklendikten önışlem yöntemlerini karşılaştırma deneyleri ve polarizasyon ölçümleri başlatılmıştır. 4. döngüde seyreltilmiş ham substrat, 5. döngüde 5 dakika ultrasonikasyon uygulanmış substrat, 6. döngüde 20 dakika ultrasonikasyon uygulanmış substrat, 7. döngüde NaOH kullanılarak ısı/alkali önışlemi görmüş substrat ve 8. döngüde KOH kullanılarak ısı/alkali önışlemi görmüş substrat reaktöre beslenmiştir. Oluşan akımın, ekzoelektrojenik biyofilmin substrat kullanım oranı ile doğrudan ilişkili olması ve MYH'de oluşan elektrokimyasal süreç için bir ölçü olmasından dolayı sonuçlar voltaj yerine akım gerilimi cinsinden verilmiştir [22].

Şekil 2'de farklı önışlemlerden geçirilmiş substrata göre değişen akım yoğunlukları verilmiştir.



Şekil 2. Akım yoğunluğunun farklı önışlemlere göre değişimi

Şekil 2'de görüldüğü üzere ham ve önışleme tabi tutulmuş substratların akım üretim eğilimlerinde belirgin farklar bulunmaktadır. Önışleme tabi tutulmuş tüm substratlar, ham atığa göre çok daha kısa alışma süresinde maksimum voltaj değerlerine ulaşmışlardır. Ultrasonikasyona maruz bırakılmış numunelerin akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Ultrasonikasyon süresi 5 dakikadan 20 dakikaya uzatıldığında, reaktörün maksimum akım yoğunluğu 313,9 mA/m²'den 347,4 mA/m²'ye yükselmiştir. Diğer taraftan ısı/alkali önışlemi sonucunda çok daha yüksek değerler elde edilmiştir. NaOH kullanılarak ısı/alkali prosesine tabi tutulmuş atıktan, 100 Ω dış dirençte maksimum 466,7 mA/m² akım

yoğunluğu ve 130,7 mW/m² güç yoğunluğu elde edilmiştir (Çizelge 2). KOH kullanıldığında, akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla 436,8 mA/m² ve 144,4 mW/m²'ye düşmüştür.

Çizelge 2. 100 Ω dış direnç altında maksimum değerler

	Ham	Ultrason 5 dak	Ultrason 20 dak	Isı/Alkali NaOH	Isı/Alkali KOH
Maks. voltaj (mV)	179	188	208	280	262
Maks. akım yoğunluğu (mA/m ²)	297,5	313,9	347,4	466,7	436,8
Maks. güç yoğunluğu ^a (mW/m ²)	53,3	59,0	72,3	130,7	114,4
Maks. güç yoğunluğu ^b (W/m ³)	2,13	2,36	2,89	5,23	4,58

a: membran yüzey alanına göre normalize edilmiş

b: reaktör hacmine göre normalize edilmiş

Biyokütle polimerleri ve parçacık halindeki organik maddeler bakteriler tarafından doğrudan tüketilemezler. Bu sebeple, partiküller çözülmüş maddelere oranla daha yavaş bozunurlar. Ayrıca hidroliz ve fermentasyon için daha fazla enerjiye gereksinimleri vardır. Ekzoelektrojen bakterilerin çoğunluğunun bulunduğu elektrot yüzeyindeki biyofilmin içine, parçacık halindeki organiklerin difüzyon yolu ile emilimleri daha kısıtlıdır [23,24]. Bu sebeple, önışlem uygulanarak substratın çözülmüş madde miktarı artırılmış ve akabinde daha yüksek akım ve güç yoğunluğu elde edilmiştir.

3.2. Polarizasyon Analizi

Substratın güç üretimine etkisi polarizasyon eğrisi çizilerek incelenmiştir. İç direnci ve maksimum güç üretim potansiyelindeki değişimi gözlemleyebilmek adına, besleme döngülerinin 2. ve 4. günlerinde polarizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaktörün iç direnci ($R_{iç}$), Logan [21] tarafından açıklandığı şekilde polarizasyon eğrilerinden hesaplanmıştır. Çizelge 3'de maksimum güç yoğunluğundaki polarizasyon verileri verilmiştir.

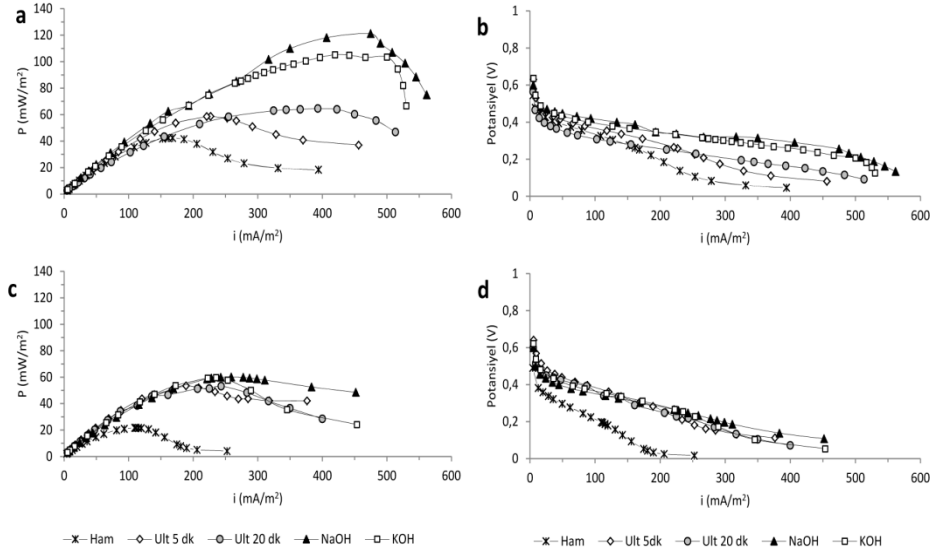
Şekil 3a'da görüldüğü üzere, MYH sisteminden elde edilebilecek maksimum güç, beslenen substratın ön işleme yönteminden etkilenmiştir. İşletmenin 4. gününde, ekzoelektrojenlerin tüketebileceği besin miktarı reaktör içinde azaldıkça, önışlem gören numunelerden elde edilebilecek maksimum güç değerleri birbirine yaklaşmıştır. Diğer taraftan, tüm önışlem görmüş numuneler belirgin şekilde ham numuneye göre daha fazla güç üretim potansiyeline sahiptir (Şekil 3c).

Çizelge 3. Maksimum güç yoğunluğunda MYH polarizasyon verileri

	İşletme süresi	Ham	Ultrason 5 dak	Ultrason 20 dak	Isı/Alkali NaOH	Isı/Alkali KOH
P_{mak} (mW/m ²)	2. gün	42,3	58,6	64,5	121,2	105,2
	4.gün	21,6	53,4	53,1	60,1	59,6
I_{Pmak} (mA/m ²)	2. gün	168,1	227,0	393,1	474,8	419,6
	4.gün	111,5	188,9	243,3	258,8	235,3
V_{Pmak} (mV)	2. gün	252	258	164	255	251
	4.gün	194	283	218	232	254
$R_{iç}$ (Ω)	2. gün	250	190	70	90	100
	4.gün	290	250	150	150	180

Akım yoğunluğu- potansiyel grafiklerinde (Şekil 3b, Şekil 3d), ohmik kayıpları gösteren lineer kısım, MYH reaktörünün tutarlı şekilde işletilebileceği voltaj aralığını göstermektedir [21]. Beklendiği üzere, reaktör içinde besinin azalmasıyla lineer kısmın aralığı ve sistemden elde

edilebilecek maksimum potansiyel zamanla azalmaktadır. Ohmik kayıp aralığından sonra, yüksek akım değerlerinde potansiyelin hızla azaldığı kütle aktarım kayıp aralığı bulunur. Şekil 3d'de, bu aralık tam olarak seçilememektedir. Buradan, 4. gün civarında besinlerin yapısı ve rekabet sebebiyle biyofilm içindeki ekzoelektrojen yoğunluğunun azaldığı ve biyofilmin elektron transferini engelleyecek kalınlıkta olmadığı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 3. MYH sistemi polarizasyon eğrileri (a,b) 2. gün (c,d) 4. gün

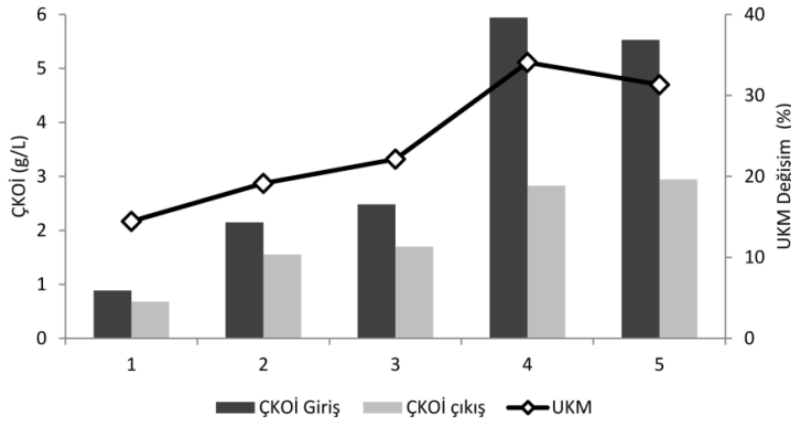
3.3. ÇKOİ Giderimi ve KV

Farklı önışlemlerin ÇKOİ ve UKM giderimi üzerine etkileri Çizelge 4'de verilmiştir. Önışleme tabi tutulmuş numunelerin çözünürlüğü ham numuneye karşılaştırıldığında artış göstermiştir. Ham numunenin KOİ çözünme değeri %5,6 iken, ultrasonikasyon prosesinde verilen enerji miktarı ile doğru orantılı olarak çözünürlük %13,7'den %15,8'e çıkmıştır. NaOH ve KOH kullanıldığında çözünme sırasıyla %35,1 ve %37,8 olarak bulunmuştur. Önışlem sonucu giriş ÇKOİ değerinin artırılması, UKM giderimini de artırmıştır (Şekil 4). Atıkların önışleme tabi tutulması, MYH reaktörünün sadece elektrokimyasal özelliklerini değil, aynı zamanda kirlilik giderim performansını da olumlu yönde etkilemiştir.

Çizelge 4. MYH reaktörü performans değerleri

	Ham	Ultrason 5 dak	Ultrason 20 dak	Isı/Alkali NaOH	Isı/Alkali KOH
ÇKOİ (mg/L)	884(±44)	2148(±86)	2483(±75)	5942(±415)	5528(±221)
Çözünme (%)	5,6	13,7	15,8	37,8	35,1
ÇKOİ gid. (%)	23,3				
		27,8	31,6	52,4	46,8
UKM gid. (%)	14,4	19,1	22,1	34,1	31,3
KV (%)	12,6	8,8	10,4	9,7	8,5

Kolombik verim (KV), deney sırasında anot elektrota transfer edilen elektronların, substrat gideriminin oluşturacağı teorik akıma oranıdır. Ham numunenin KV değeri %12,6'dır. Önişlem gören numunelerin KV değerleri, ham numuneye göre az miktarda azalmıştır. Bu düşüş, KV ve substrat konsantrasyonu arasındaki ters bağıntı sebebiyledir [25,26]. Diğer taraftan, ultrasonikasyon süresi 5 dakikanın 20 dakikaya çıkarıldığında, çözünürlük az miktarda artmasına rağmen KV %8,8'den %10,4'e çıkmıştır. Aynı şekilde, NaOH ve KOH için çözünme etkisi sırasıyla %35,1'den %37,8'e artmasına rağmen KV %9,7'den %8,5'e düşmüştür. KV değerindeki bu artışların, önişlemin anot potansiyel değerini iyileştirme etkisi olduğu düşünülmektedir [27]. Polarizasyon analizi bölümü Çizelge 3'de verilen iç direnç ($R_{iç}$) değerleri bu çıkarımı destekler yöndedir.



Şekil 4. ÇKOİ ve UKM giderimi

4. SONUÇ

EKAOK'nın reaktöre beslenmeden önce ultrason ve ısı/alkali proseslerine tabi tutulması, substratın organik içeriğini ve fiziksel yapısını değiştirmiştir. Ön işlem sonucu substratın ÇKOİ değerinin artması sebebiyle, MYH'nin güç üretim performansı yükselmiştir. Isı/alkali işlemine tabi tutulan substrat, ultrasonikasyona göre daha iyi sonuçlar vermiştir. MYH reaktörüne beslenecek substratın çeşidine göre doğru önişlem yönteminin uygulanması, sistemin güç üretim ve organik giderim veriminin maksimize edilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Acknowledgments / Teşekkür

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, 2013-05-02-KAP07 no'lu projeye verdikleri finansal destekten dolayı teşekkür ederiz.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Zhu B., Zhang R., Gikas P., et.al., "Biogas Production from Municipal Solid Wastes Using an Integrated Rotary Drum", *Bioresource Technology*, 101, 6374–6380, 2010.
- [2] Pant D., Van Bogaert G., Diels L., et.al., "A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production", *Bioresource Technology*, 101, 1533–1543, 2010.
- [3] Allen R.M., Bennetto H.P., "Microbial fuel cells: Electricity production from carbohydrates", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39, 2, 27-40, 1993.

- [4] Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., et.al., “Microbial fuel cells: methodology and technology”, *Environmental Science and Technology*, 40, 17, 5181–5192, 2006.
- [5] Cheng S., Liu H., Logan B.E., “Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode”, *Environmental Science and Technology*, 40, 7, 2426-2432, 2006.
- [6] HaoYu E., Cheng S., Scott K., et.al., “Microbial Fuel Cell Performance with Non-Pt Cathode Catalysts”, *Journal of Power Sources*, 171, 275–281, 2007.
- [7] Ariunbaatar J., Panico A., Esposito G., et.al., “Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste”, *Applied Energy*, 123, 143-156, 2014.
- [8] Cesaro A., Belgiorno V., “Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions”, *Chemical Engineering Journal*, 240, 24-37, 2014.
- [9] Oh S.E., Yoon J.Y., Gurung A., et.al., “Evaluation of electricity generation from ultrasonic and heat/alkaline pretreatment of different sludge types using microbial fuel cells”, *Bioresource Technology*, 165, 21-26, 2014.
- [10] Jiang J., Zhao Q., Wang K., et.al., “Effect of ultrasonic and alkaline pretreatment on sludge degradation and electricity generation by microbial fuel cell”, *Water Science and Technology*, 61, 11, 2915–2921, 2010.
- [11] Xiao B., Yang F., Liu J., “Enhancing simultaneous electricity production and reduction of sewage sludge in two-chamber MFC by aerobic sludge digestion and sludge pretreatments”, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 444–449, 2011.
- [12] Zhang G., Zhao Q., Jiao Y., et.al., “Efficient electricity generation from sewage sludge using biocathode microbial fuel cell”, *Water Research*, 46, 43–52, 2012.
- [13] Xiao B., Yang F., Liu J., “Evaluation of electricity production from alkaline pretreated sludge using two-chamber microbial fuel cell”, *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 57-63, 2013.
- [14] Türk Standartları Enstitüsü, Katı Atıklar, ICS 13.030, 1996.
- [15] Nama J.Y., Kim H.W., Lim K.H., et.al., “Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells”, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1155–1159, 2010.
- [16] APHA/AWWA/WEF, “Standard methods for the examination of water and wastewater”, 21st edition, Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE, editors. Washington, DC, American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, 2005.
- [17] Dubber D., Gray N.F., “Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste”, *Journal of Environmental Science and Health – Part A*, 45, 1595-600, 2010.
- [18] Rao M.S., Singh S.P., “Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield–organic loading relationships for process optimisation”, *Bioresource Technology*, 95, 173–185, 2004.
- [19] Ahn Y., Logan B.E., “Domestic wastewater treatment using multi-electrode continuous flow MFCs with a separator electrode assembly design”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 409-416, 2013.
- [20] Rabaey K., Verstraete W. “Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation”, *Trends in Biotechnology*, 23, 6, 291-298, 2005.
- [21] Logan B.E., “Microbial fuel cells”, John Wiley and Sons, New Jersey, 2008.
- [22] Lee H.S., Parameswaran P., Kato-Marcus A., et.al., “Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates”, *Water Research*, 42, 1501 – 1510, 2008.

- [23] El-Chakhtoura J., El-Fadel M., Rao H.A., et.al., “Electricity generation and microbial community structure of air-cathode microbial fuel cells powered with the organic fraction of municipal solid waste and inoculated with different seeds”, *Biomass and Bioenergy*, 67, 24-31, 2014.
- [24] Min B., Kim J.R., Oh S.E., et.al, “Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells”, *Water Research*, 39, 4961-4968, 2005.
- [25] Liu H., Cheng S., Logan B., “Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration”, *Environmental Science & Technology*., 39, 5488–5493, 2005.
- [26] You S.J., Zhao Q.L., Jiang J.Q., et.al., “Sustainable Approach for Leachate Treatment: Electricity Generation in Microbial Fuel Cell”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41, 12, 2721-2734, 2007.
- [27] Sleutels T.H.J.A., Darus L., Hamelers H.V.M., “Effect of operational parameters on Coulombic efficiency in bioelectrochemical systems”, *Bioresource Technology*, 102, 24, 11172–11176, 2011.